



Esters des monoacides α , β -éthyléniques et des monoalcanols polyaminés et leurs procédés de préparation. (Invention : Mickhail Alexeevich KORSHUNOV, Frisian Nikolaevich BODNARJUK, Vadim Emmanuilovich LAZARYANTS, Anatoly Mikhailovich KUTÛN, Klavdia Nikolaevna MALKOVA et Nikolai Arkadieievich PREOBRAZHENSKY.)

NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT MONOMEROV DLYA SINTETICHESKOGO KAUCHUKA résidant en Union des Républiques Socialistes Soviétiques.

Demandé le 5 juin 1967, à 14^h 5^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 6 mai 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 24 du 14 juin 1968.)

La présente invention concerne de nouveaux esters d'acides α , β -éthyléniques ainsi que leurs procédés de préparation. Plus précisément, elle concerne un procédé de préparation de nouveaux esters d'acides acrylique et méthacrylique contenant plusieurs groupements aminés dans leur radical alcoxy.

Les composés de ce type sont des monomères dont la molécule contient une double liaison aisément polymérisable, ainsi que plusieurs fonctions amines secondaires ou tertiaires. On sait déjà que par copolymérisation de petites quantités d'acrylates ou de méthacrylates ne contenant qu'une seule fonction amine dans leur radical ester avec d'autres monomères vinyliques, on obtient des matières polymères qui ont de bonnes caractéristiques mécaniques, une haute adhérence à des matériaux variés, une meilleure aptitude à la teinture et une plus grande stabilité aux variations de température. A base des polymères de ce genre, on peut obtenir des résines échangeuses d'anions fortement basiques.

Il est évident que les monomères contenant plus d'une fonction amine exerceront le même effet, mais à un degré encore supérieur.

C'est ainsi que les résines échangeuses d'ions obtenues en partant de monomères contenant plusieurs groupements aminés, présenteront grâce à leur forte teneur en azote aminé, une plus grande capacité d'échange par comparaison aux résines obtenues à base d'esters d'acides éthylé-

niques contenant une fonction amine par molécule.

Jusqu'à la présente invention, les esters d'acides α , β -éthyléniques contenant plus d'une fonction amine par radical alcoxy n'étaient pas encore connus.

Le but visé par l'invention est d'obtenir des esters d'acides α , β -éthyléniques contenant dans le radical ester plusieurs fonctions amines secondaires ou tertiaires.

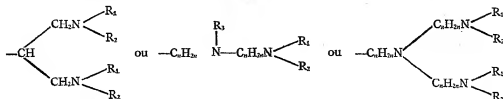
Un autre but de l'invention consiste à élaborer des procédés simples et économiques de préparation de monomères réalisables industriellement.

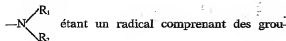
Le procédé de l'invention est remarquable notamment en ce qu'on fait réagir des monoalcanols polyaminés, de formule générale A-OH, avec des acides α , β -éthyléniques de formule générale

R
|
CH₂=C-COOH ou avec leurs chlorures
R
|
CH₂=C-COCl, ou avec les esters d'alcoyles inférieurs de formule générale :



Dans ces formules : R désigne un radical méthyle ou l'hydrogène; R₂ étant un radical alcoyle ne contenant pas plus de quatre atomes de carbone; A étant un radical :

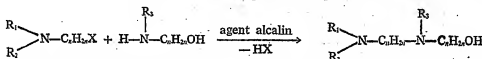




pements amines aliphatiques secondaires, aliphatiques tertiaires ou hétérocycliques dont le nombre total d'atomes de carbone est compris entre 2 et 12; R_2 étant un radical alcoyle contenant au maximum 6 atomes de carbone, n étant égal à 2 ou 3.

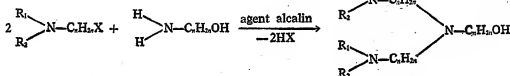
Les acides acrylique et méthacrylique indispensables à l'obtention des monomères de ce type, leurs chlorures et leurs esters d'alcoyle inférieurs sont préparés maintenant industriellement et sont facilement accessibles. Les monoalcanols polyaminés s'obtiennent à partir de produits industriels facilement accessibles. Les 1,3 bis-aminoisopropanol sont obtenus en faisant réagir les amines appropriées avec l'épichlorhydrine d'après le schéma :

(Voir formule colonne ci-contre)



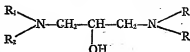
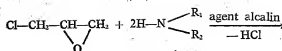
X représentant le chlore, le brome ou l'iode.

On obtient les N,N-bis(aminoalcoyl)-amino-

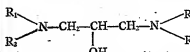
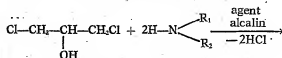


X représentant le chlore, le brome, l'iode.

L'estérification de l'acide α,β -éthylénique se réalise de la manière suivante. Dans le récipient réactionnel muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant avec piège à eau, on charge l'alcool aminé, l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, le solvant pour la séparation par rectification azéotropique de l'eau formée, le catalyseur, d'estérification et l'inhibiteur de la polymérisation. On fait bouillir ce mélange en le brassant jusqu'à ce que l'eau cesse de se séparer dans le piège, on refroidit jusqu'à la température ambiante, on traite par un agent alcalin pour neutraliser l'acide éthylénique qui n'a pas réagi, on chasse le solvant par distillation, on distille le résidu sous vide. On peut effectuer la réaction sous la pression normale, sous une pression plus élevée ou moins élevée que la pression atmosphérique, sous une atmosphère d'air, d'azote ou d'un autre gaz inerte vis-à-vis des constituants du mélange. La température du mélange réactionnel dépend du solvant et de

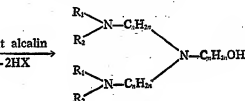


A la place de l'épichlorhydrine, on utilise également l' α,γ -dichlorhydrine, de glycérine :



On obtient des N-alcoyl-N(aminoalcoyl)-aminoalcanols en alcoylant les alcoylaminoalcanols correspondants par des alcoylamines halogénées en présence d'agents alcalins suivant le schéma :

alcanols en alcoylant les aminoalcanols par des alcoylamines halogénées suivant le schéma :



l'alcool aminé utilisés ; elle est généralement maintenue entre 80 et 200 °C. Comme catalyseurs d'estérification, on emploie l'acide sulfurique, les sulfates de fer et d'aluminium, le bisulfate de sodium ainsi que le sodium métallique. Il est préférable d'utiliser en tant que catalyseur les sulfates du fer trivalent et d'aluminium sous la forme hydratée, à raison de zéro à 10 %, en poids, calculés sur l'ensemble des réactifs.

Comme solvants, on utilise le benzène, le toluène, les xylènes et d'autres solvants formant des mélanges azéotropes avec l'eau. Comme inhibiteurs de la polymérisation, on utilise la phénoxydiphénylamine, la phénothiazine, la diphenyl-p-phénylène diamine et d'autres amines aromatiques, phénols, naphthols.

Les rendements en esters monomères polyaminés des acides α,β -éthyléniques représentent de 60 à 70 % de la théorie.

En faisant réagir (par acylation) des monoalcanols polyaminés convenables avec des chlorures d'acides α,β -éthyléniques, on obtient les

esters polyaminés monomères cherchés avec des rendements plus élevés, dépassant 90 % de la théorie. Cette réaction est réalisée de la manière suivante :

À la solution d'un chlorure d'acide α,β -éthylénique dans un solvant anhydre (benzène, toluène, éther éthylique, acétonitrile, diméthylformamide, etc.), en présence d'un inhibiteur de polymérisation, avec brassage et à une température de 0 à 120 °C (de préférence entre 20 et 80 °C), on ajoute, peu à peu, la solution de la quantité stoechiométrique du monoalcool polyaminé dans le même solvant. Pour achever la réaction, on brasse encore le mélange à une température élevée. On isole la base libre de l'ester polyaminé monomère du monochlorhydrate formé dans la réaction, en traitant les produits de la réaction par une solution aqueuse ou alcoolique de carbonate ou d'hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. On sépare la solution organique de la base libre de l'ester cherché de la solution aqueuse du sel métallique (au cas où les produits de la réaction auraient été traités par une solution aqueuse de l'agent alcalin) ou bien on en sépare par filtration le précipité de chlorure métallique (au cas où la neutralisation aurait été réalisée au moyen d'une solution alcoolique), après quoi on effectue la distillation.

Dans certains cas il est avantageux d'effectuer la réaction d'acylation en présence de corps qui se combinent au chlorure d'hydrogène formé dans la réaction, comme la pyridine, la triéthylamine, et autres amines tertiaires. La réaction d'acylation peut être conduite de même en absence d'un inhibiteur de polymérisation. Dans ce cas on n'ajoute l'inhibiteur qu'en cas de séparation du produit cherché par rectification.

Ainsi qu'il a été établi par l'invention, la meilleure variante de préparation d'esters polyaminés monomères des acides α,β -éthyléniques consiste à transestérifier les esters d'alcoyles inférieurs desdits acides au moyen des alcools polyaminés convenables. Cette opération s'effectue comme suit :

On chauffe le mélange d'un monoalcool polyaminé avec l'ester d'alcoyle inférieur d'un monoacide α,β -éthylénique pris de préférence en excès, et on le chauffe, en présence d'un inhibiteur de polymérisation, dans un réacteur rattaché à une colonne de rectification, jusqu'à la température de la réaction en ajoutant au mélange le catalyseur de transestérification. Si les réactifs de départ contiennent une certaine quantité d'eau, avant d'ajouter le catalyseur, on chasse du mélange une faible quantité d'ester d'alcoyle de l'acide éthylénique; dans ce cas, l'eau éventuellement présente dans le mélange réactionnel est éliminée sous la forme d'un mélange azéotrope avec l'ester de départ. La quantité requise de catalyseur pourra être additionnée soit en une seule fois, soit par petites portions au cours de

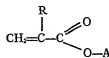
la transestérification. L'alcool inférieur produit au cours de la réaction est éliminé sous la forme d'un mélange azéotrope avec l'ester d'alcoyle de départ. On mène la réaction à une température suffisamment élevée pour que le mélange azéotrope puisse être rapidement chassé. Généralement, on maintient la température du mélange azéotrope entre 60 et 160 °C, de préférence entre 80 et 130 °C. On effectue la réaction sous la pression normale, ou sous une pression plus élevée ou plus basse dans une atmosphère d'azote, d'air ou de tout autre gaz, inerte vis-à-vis des constituants du mélange réactionnel. Après avoir chassé une quantité d'alcool inférieur voisine de la quantité théorique, en faisant distiller les produits de la réaction sous vide ou par tout autre moyen, on sépare le polyaminoester de l'acide α,β -éthylénique cherché.

Comme catalyseurs de la transestérification on emploie des métaux alcalins, leurs alcoolates ainsi que les alcoolates d'autres métaux comme le titane et l'aluminium. Les plus efficaces et les plus commodes à utiliser sont le méthylate de sodium sous la forme d'une solution à 25-30 % dans du méthanol anhydre et le tétra-n-butyle de titane. Il est avantageux d'utiliser lesdits catalyseurs à raison de 0,1 à 10 % mol. (de préférence à raison de 1 à 5 % mol.) calculé par rapport à l'alcool aminé pris dans la réaction.

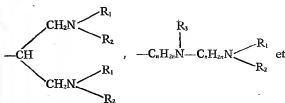
On utilise comme inhibiteurs de polymérisation les phénols, les amines aromatiques, les amino-phénols, notamment l'hydroquinone, le 2,6-di(tert-butyl)-4-méthylphénol (l'ionol), la pyrocatechine, la tert-alcoylpyrocatechine, le β,β' -dioxy- α,α' -dinaphtyl(di- β -naphthol), la phényl- β -naphthylamine, la N,N-diphényl-p-phénylènediamine, la thiodiphénylamine(phénothiazine).

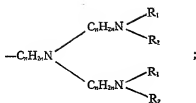
Les rendements en polyaminoesters monomères d'acides α,β -éthyléniques, obtenus par transestérification dans les conditions décrites ci-dessus, se chiffrent par 80 à 90 % de la théorie, en calculant sur le polyaminomonoalcool.

Au moyen du procédé créé par l'invention, on a obtenu les polyaminomonoesters d'acides α,β -éthyléniques de structures suivantes :

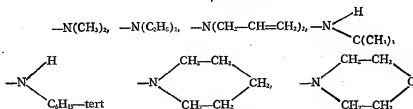


R étant un radical méthyle ou l'hydrogène ;





$\text{—N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$ étant un radical comprenant des groupements amines aliphatiques secondaires, aliphatiques tertiaires ou hétérocycliques, à nombre total d'atomes de carbone s'échelonnant de 2 à 12, par exemple :

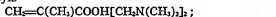


etc. ;

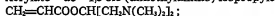
R_3 étant un alcoyle contenant 6 atomes de carbone au maximum, n étant égal à 2 ou 3.

On a obtenu les composés nouveaux suivants :

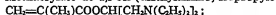
Méthacrylate de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropyle



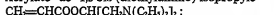
Acrylate de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropyle



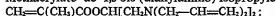
Méthacrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle



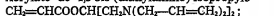
Acrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle



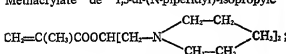
Méthacrylate de 1,3-bis-(diallylamino)-isopropyle



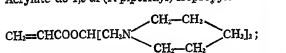
Acrylate de 1,3-bis-(diallylamino)-isopropyle



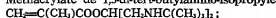
Méthacrylate de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropyle



Acrylate de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropyle



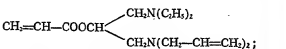
Méthacrylate de 1,3-di-tert-butylamino-isopropyle



Méthacrylate de 1,3-di-ter-hexylamino-isopropyle



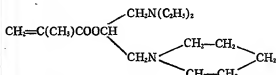
Acrylate de 1-diéthylamino-3-diéthylamino-isopropyle



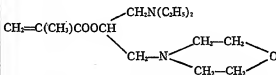
Acrylate de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropyle



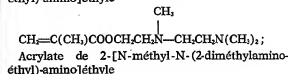
Méthacrylate de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropyle



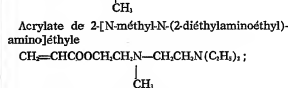
Méthacrylate de 1-diéthylamino-3-(N-morpholyl)-isopropyle



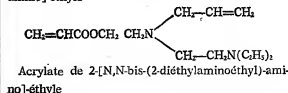
Méthacrylate de 2-[N-méthyl-N-(2-diméthylamino-éthyl)-amino]éthyle



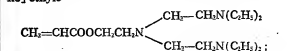
Acrylate de 2-[N-méthyl-N-(2-diméthylamino-éthyl)-amino]éthyle



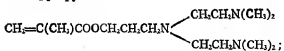
Acrylate de 2-[N-allyl-N-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]éthyle



Acrylate de 2-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]éthyle



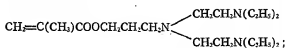
Acrylate de 3-[N,N-bis-(2-diméthylaminoéthyl)-amino]-propyle



Méthacrylate de 3-[N,N-bis-(2-diméthylaminoéthyl)-amino]-propyle



Méthacrylate de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propyle



Les esters des acides acrylique et méthacrylique et de monoalcanols polyaminés, obtenus suivant l'invention, sont des liquides incolores, solubles dans des solvants organiques.

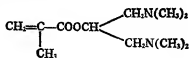
Les esters dont les molécules contiennent des groupes diméthylamines sont très solubles dans l'eau, quant à la solubilité des autres esters, elle diminue brutalement à mesure que la longueur de la chaîne des substituants aux atomes d'azote dans les groupes amines s'allonge. Mélangés à l'iode de méthyle, les aminoesters à groupements amines tertiaires forment des sels quaternaires correspondants. En faisant passer le chlorure d'hydrogène anhydre à travers les solutions d'amoesters dans des solvants organiques on obtient leurs chlorhydrates. Les chlorhydrates et les iodoalcoylates des esters obtenus sont des cristaux incolores très solubles dans l'eau. Les picrates sont des cristaux jaunes, cristallisables dans les alcools.

En présence du dinitrile d'acide azo-diisobutyrique et à température élevée (40 à 100°C) les polyaminoesters monomères se polymérisent rapidement avec formation de polymères incolores transparents de dureté variable, depuis des résines molles jusqu'aux résines vitreuses dures. La polymérisation des esters obtenus (monomères) en cours de stockage est empêchée par additions de faibles quantités (de 0,05 à 0,5 % massiques) d'inhibiteurs utilisés au cours de leur préparation.

L'invention permet d'obtenir à des rendements élevés des esters des acides α,β -éthyléniques et des polyaminomonoalcanols par un procédé qui peut être facilement réalisé dans l'industrie.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

Exemple 1. — Méthacrylate de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropyle.



Dans un ballon réuni à une colonne de rectification d'environ 10 plateaux théoriques, on place 72 g de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropanol, 150 g de méthacrylate de méthyle technique et 1,5 g de p-hydroxydiphénylamine. On chauffe le mélange sur un bain d'huile à 90°C et l'on ajoute 0,5 cm³ d'une solution à 25 % de méthylate de sodium dans du méthanol anhydre. Ensuite on ajoute le catalyseur par portions de 0,1 à 0,2 cm³ toutes les 5 à 10 minutes jusqu'à ce que la quantité totale de catalyseur additionné atteigne 3 à 4 cm³. On maintient la température du bain de chauffage pendant toute la durée de la réaction entre 120 et 140°C.

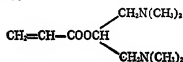
Le méthanol formé au cours de la réaction est chassé sous forme de mélange azéotrope avec le méthacrylate de méthyle à une température des vapeurs de 64 à 66°C. On détermine la teneur du mélange en méthanol par réfractométrie. Il se forme pendant 2,5 à 3 heures une quantité de méthanol voisine de la quantité théorique. On refroidit le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante, on le débarrasse d'une faible quantité de dépôts par filtration et on le distille dans une colonne courte sous pression réduite. Après avoir chassé le méthacrylate de méthyle qui n'est pas entré en réaction, il passe à la température de 117-117,5°C (20 mm de Hg) du méthacrylate de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropyle pur.

Rendement 95,7 g (89,4 % de la théorie); n_D^{20} 1,4475; d_4^{20} 0,9239; M_{R_0} 62,00; calculé 62,06. Trouvé, % : N 12,98; 12,87 : $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$. Calculé, % : N 13,07. Pour l'identification de l'ester obtenu, on utilise sa réaction avec l'iode de méthyle.

Diiodométhylate. Cristaux incolores (dans l'éthanol).

Point de fusion 218 à 219°C (avec décomposition). Trouvé, % : N 5,63; 5,73. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{I}_2\text{O}_2$. Calculé, % : N 5,62.

Exemple 2. — Acrylate de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropyle.

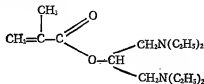


Dans un ballon à quatre cols, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant avec tubes de chlorure de calcium, on place 18,2 g de chlorure d'acide acrylique, 0,5 g de p-hydroxydiphénylamine et 100 g de benzène anhydre. A cette solution on ajoute, en agitant, à la température de 20 à 25°C, pendant 30 minutes, une solution de 29,2 g de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropanol dans 20 cm³ de pyridine anhydre. On porte le mélange à 80°C et l'on continue d'agiter pendant encore 1 h, ensuite on le refroidit à température ambiante et, sans cesser d'agiter, on ajoute une solution de 11,5 g d'hydroxyde de potassium dans 40 cm³ de méthanol. On sépare le précipité formé par filtration, on distille le filtrat sous

vide. On obtient 30,1 g (75,3 % de la théorie) d'acrylate de 1,3-bis-(diméthylamino)-isopropyle à point d'ébullition de 99-100 °C/18 mm; n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 0,9290; M_R 57,69; calculé 57,45. Trouvé, %: N 13,70; 13,87. $C_{12}H_{21}N_2O_2$. Calculé, %: N 13,98.

Diiodométhylate. Point de fusion 200-201 °C (dans l'éthanol). Trouvé, %: N 5,57. $C_{12}H_{21}N_2O_2$. Calculé, %: N 5,78.

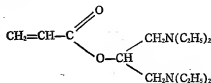
Exemple 3. — Méthacrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle.



a. Dans le réacteur pour transestérification, décrit dans l'exemple 1, on charge 101 g de 1,3-bis-(diéthylamino)-méthacrylate de méthyle. On porte le mélange à 90 °C et l'on ajoute 1 cm³ de solution à 25 % de méthylate de sodium dans le méthanol anhydre. On continue d'ajouter le catalyseur à raison de 0,2 cm³ toutes les 10 mn. En 2 heures, on ajoute 3,2 cm³ de la solution de catalyseur et l'on chasse par distillation 24,4 g du mélange azéotrope contenant 17,8 g de méthanol. Après filtration des produits de la réaction et distillation sous vide, on obtient 115,2 g (85,4 % de la théorie) de méthacrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle, point d'ébullition 118-120 °C/6 mm; n_D^{20} 1,4528; d_4^{20} 0,9104; M_R 80,26; calculé 80,53. Trouvé, %: N 10,30; 10,48; $C_{14}H_{27}N_2O_2$. Calculé, %: N 10,37.

b. Dans un ballon à fond rond, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant avec piège à eau, on introduit 60,5 g de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropanol, 50 cm³ de m-xylène, 2 g de diphenyl-p-phénylènediamine, 3 g de sulfate de fer trivalent $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ et 28,4 g d'acide méthacrylique; dans ce cas la température du mélange monte à 50 °C. On fait bouillir le mélange entre 150 et 170 °C en agitant pendant trois heures. Pendant ce temps, le piège recueille 5,3 cm³ de phase aqueuse contenant un peu d'acide méthacrylique. On refroidit le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante, on le lave par une solution aqueuse de carbonate de potassium et on le soumet à la distillation sous vide dans une colonne courte. Une fois le xylène chassé, c'est le 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropanol non entré en réaction qui passe, sa quantité étant de 11,5 g (point d'ébullition 84-87 °C/3 mm; n_D^{20} 1,4770). Ensuite vient une fraction intermédiaire de 2,5 g à point d'ébullition de 87-108 °C/3 mm; n_D^{20} 1,4498 et finalement le méthacrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle. Point d'ébullition 108-112 °C/3 mm; n_D^{20} 1,4528. Rendement 57,1 g ou 70,4 % calculé sur le diaminoalcool chargé. Rendement en diaminoester, calculé sur le diaminoalcool entré en réaction 92,3 %.

Exemple 4. — Acrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle.



a. Dans le réacteur décrit dans l'exemple 2, on charge 70 cm³ de benzène anhydre, 10 g de chlorure d'acide acrylique et 1 g de p-hydroxydiphénylamine. En brassant pendant 30 à 40 mn, on ajoute une solution de 20,2 g de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropanol dans 30 cm³ de benzène en maintenant la température du mélange réactionnel au-dessous de 50 °C. 15 mn après avoir ajouté la totalité du diaminoalcool au mélange, on ajoute 11 g de triéthylamine et l'on agite encore pendant 30 mn, on refroidit ensuite jusqu'à la température ambiante et l'on ajoute une solution de 6 g d'hydroxyde de potassium dans 30 cm³ d'eau, le mélange se séparant en deux couches. On rince la phase organique à l'eau, on chasse par distillation les solvants et l'on distille le résidu sous vide. On obtient 23,8 g (39,1 % de la théorie) d'acrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle à point d'ébullition de 87-88 °C/1 mm; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9124. M_R 75,71; calculé 75,92. Trouvé, %: N 10,88; 10,90. $C_{14}H_{25}N_2O_2$. Calculé, %: N 10,93.

Diiodométhylate. Point de fusion 185-186 °C (dans l'éthanol). Trouvé, %: N 5,09; 5,23. $C_{14}H_{25}N_2O_2$. Calculé, %: N 5,19.

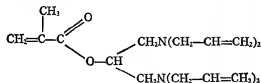
b. Dans un ballon à fond rond, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant ascendant avec piège à eau et d'un tube pour introduction du gaz arrivant presque jusqu'au fond du ballon, on place 101 g de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropanol, 50 g de m-xylène, 3 g de sulfate d'aluminium hydraté $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, 4 g de diphenyl-p-phénylènediamine et 36 g d'acide acrylique. La température monte jusqu'à 55 °C. On fait barboter à travers le mélange de l'azote sec et on fait bouillir le mélange sur un bain d'huile en prélevant du piège l'eau qui se forme au cours de la réaction et qui contient aussi une impureté sous la forme d'acide acrylique.

Pendant 5 h à la température de 140-155 °C, on chasse ainsi 15,6 cm³ de phase aqueuse. On refroidit le mélange jusqu'à la température ambiante et, sans cesser de souffler l'azote, on le traite par une solution à 40 % d'hydroxyde de sodium, on rince ensuite la couche organique avec une solution de chlorure de sodium, on la sèche au sulfate de magnésium anhydre et on la distille avec une colonne courte.

On obtient 10,2 g de diaminoalcool non entré en réaction, une faible quantité de fraction intermédiaire et 77,45 g (69,5 % de la théorie) d'acrylate de 1,3-bis-(diéthylamino)-isopropyle à point d'ébullition de 86-89 °C/1 mm; n_D^{20} 1,4513. Rende-

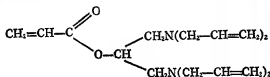
ment en diaminoester calculé par rapport au diaminoalcool : 75,7 %.

Exemple 5. — Méthacrylate de 1,3-bis-(diallyl-amino)-isopropyle.



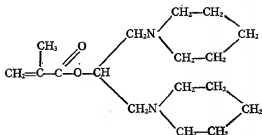
A partir de 25,0 g de 1,3-bis-(diallylamino)-isopropanol et de 30 g de méthacrylate de méthyle, en présence de 1 g de di-β-naphtol et de méthylate de sodium dans les conditions de l'exemple 1, on obtient 30,1 g (94,7 % de la théorie) de méthacrylate de 1,3-bis-(diallylamino)-isopropyle. Point d'ébullition 136-138 °C/2 mm; n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 0,9278; M_{R_0} 97,06. Calculé 97,14. Trouvé, % : N 8,76; 9,02; $C_{20}H_{33}N_4O_2$. Calculé, % : N 8,79.

Exemple 6. — Acrylate de 1,3-bis-(diallylamino)-isopropyle.



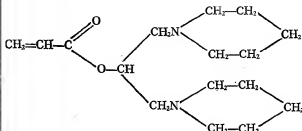
A une solution de 10 g de chlorure de l'acide acrylique dans 100 cm³ de benzène anhydre placé dans le réacteur décrit dans l'exemple 2, on ajoute, en agitant, pendant 40 mn, une solution de 25 g de 1,3-bis-(diallylamino)-isopropanol dans 30 ml de benzène, en maintenant la température du mélange réactionnel à environ 50 °C. Ensuite on porte le mélange à 75-80 °C et on l'agit encore pendant une heure, après quoi on le refroidit jusqu'à la température ambiante et on le traite par 100 g de solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de potassium. On rince la couche organique à l'eau, on ajoute 0,5 g de di-β-naphtol, on chasse par distillation le benzène, on distille le résidu sous vide. On obtient 27,1 g (89,1 % de la théorie) d'acrylate de 1,3-bis-(diallylamino)-isopropyle à point d'ébullition de 135-137 °C/2,5 mm; n_D^{20} 1,4788; d_4^{20} 0,9390; M_{R_0} 91,90; calculé 92,52. Trouvé, % : N 9,25; 9,28; $C_{20}H_{33}N_4O_2$. Calculé, % : N 9,21.

Exemple 7. — Méthacrylate de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropyle.



On effectue cette réaction dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1. A partir de 67,8 g de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropanol et de 90 g de méthacrylate de méthyle, on obtient 75,5 g (85,6 % de la théorie) de méthacrylate de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropyle. Durée de la réaction 3 à 3,5 h. Point d'ébullition du produit 132-133 °C/1 mm; n_D^{20} 1,4844; d_4^{20} 0,9808. M_{R_0} 85,86; calculé 85,37. Trouvé, % : 9,27; 9,41. $C_{20}H_{33}N_4O_2$. Calculé, % : N 9,51.

Exemple 8. — Acrylate de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropyle.



a. En partant de 10 g de chlorure d'acide acrylique et de 22,6 g de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropanol dans les conditions de l'exemple 6 on obtient 25,4 g (90,6 % de la théorie) d'acrylate de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropyle. Point d'ébullition 114 °C/0,4 mm; n_D^{20} 1,4859; d_4^{20} 0,9974; M_{R_0} 80,71; calculé 80,75. Trouvé, % : 9,67; 9,86. $C_{20}H_{33}N_4O_2$. Calculé, % : N 9,99.

b. A partir de 113 g de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropanol et de 39,5 g d'acide acrylique dans les conditions de l'exemple 4 b on obtient 88,65 g (63,3 % de la théorie) d'acrylate de 1,3-di-(N-pipéridyl)-isopropyle à point d'ébullition de 115-116 °C/0,5 mm; n_D^{20} 1,4860.

Exemple 9. — Méthacrylate de 1,3-di-(tert-butyl-amino)-isopropyle.



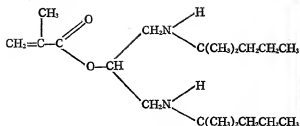
A partir de 72,1 g de 1,3-di-(tert-butylamino)-isopropanol et de 100 g de méthacrylate de méthyle, en présence de 2 g de di-β-naphtol et de méthylate de sodium suivant le procédé décrit pour l'exemple 1, on obtient 71,2 g (74,5 % de la théorie) de méthacrylate de 1,3-di-(tert-butylamino)-isopropyle. Point d'ébullition 104-108 °C/1 mm; n_D^{20} 1,4470. Trouvé, % : N 10,08; 10,15. $C_{20}H_{33}N_4O_2$. Calculé, % : N 10,37. Equivalent de neutralisation 135,5; calculé 135.

Dipicrate. Cristaux jaunes à point de fusion 205-206 °C (dans le méthanol).

Exemple 10. — Méthacrylate de 1,3-di-(tert-hexyl-amino)-isopropyle.

(Voir formule page suivante)

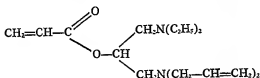
A partir de 25,8 g de 1,3-di-(tert-hexylamino)-isopropanol et de 30 g de méthacrylate de méthyle, en présence de 2 g de diphenyl-p-phénylènediamine et de méthylate de sodium dans les conditions de l'exemple 1, on obtient 18,6 g (57,7 % de la théo-



rie) de méthacrylate de 1,3-di-(tert-hexylamino)-isopropyle à point d'ébullition 101-103 °C/0,5 mm; n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 0,9042; M_R 98,40. Calculé 98,33. Trouvé, % : N 8,50; 8,72. $C_{26}H_{48}N_2O_2$. Calculé, % : N 8,57. Equivalent de neutralisation 162, calculé 163.

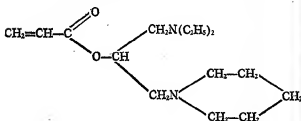
Dipicrate, Cristaux jaunes. Point de fusion 202-203 °C (dans le méthanol).

Exemple 11. — Acrylate de 1-diéthylamino-3-diallamino-isopropyle.



En partant de 9 g de chlorure de l'acide acrylique et de 18,1 g de 1-diéthylamino-3-diallamino-isopropanol dans les conditions de l'exemple 6, on obtient 20,5 g (91,5 % de la théorie) d'acrylate de 1-diéthylamino-3-diallamino-isopropyle. Point d'ébullition 91,5 °C/0,4 mm; n_D^{20} 1,4662; d_4^{20} 0,9249; M_R 84,00; calculé 84,22. Trouvé, % : N 9,55. $C_{20}H_{34}N_4O_2$. Calculé, % : N 9,99.

Exemple 12. — Acrylate de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropyle.

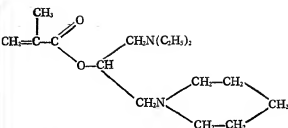


A partir de 21,4 g de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropanol et de 9,9 g de chlorure de l'acide acrylique dans les conditions de l'exemple 6, on obtient 25,3 g (94,4 % de la théorie) d'acrylate de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropyle. Point d'ébullition 93-94 °C/0,4 mm; n_D^{20} 1,4693; d_4^{20} 0,9553. M_R 78,29; calculé 78,34. Trouvé, % : N 10,03. $C_{20}H_{34}N_2O_2$. Calculé, % : N 10,42.

Exemple 13. — Méthacrylate de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropyle.

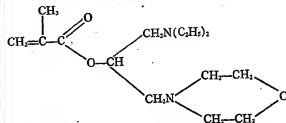
(Voir formule colonne ci-contre)

En partant de 7,8 g de chlorure d'acide méthacrylique et de 15,77 g de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropanol dans les conditions de l'exem-



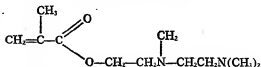
ple 6, on obtient 18,2 g (88,5 % de la théorie) de méthacrylate de 1-diéthylamino-3-(N-pipéridyl)-isopropyle. Point d'ébullition 98-100 °C/0,5 mm; n_D^{20} 1,4684; d_4^{20} 0,9431. M_R 83,28. Calculé 83,155. Trouvé, % : N 10,15; 10,30. $C_{26}H_{48}N_2O_2$. Calculé, % : N 9,94.

Exemple 14. — Méthacrylate de 1-diéthylamino-3-(N-morpholyl)-isopropyle.



Dans le réacteur pour transestérification décrit dans l'exemple 1, on charge 24,4 g de 1-diéthylamino-3-(N-morpholyl)-isopropanol, 34 g de méthacrylate de méthyle, 1 g de diphenyl-p-phénylène-diamine et 0,5 cm³ de solution à 25 % de méthyle de sodium dans du méthanol anhydre. On chauffe le mélange sur bain d'huile en chassant le mélange azéotrope avec le méthacrylate de méthyle à la température de la vapeur de 64-65 °C. On ajoute au mélange réactionnel encore 0,3 cm³ de la solution de catalyseur à raison de 0,1 cm³ toutes les 15 à 20 mn. Au bout d'une heure la réaction prend fin. On filtre le mélange et on le distille sous vide. On obtient 24,4 g (75,7 % de la théorie) de méthacrylate de 1-diéthylamino-3-(N-morpholyl)-isopropyle. Point d'ébullition 115-116 °C/0,7 mm de Hg; n_D^{20} 1,4690. Trouvé, % : N 9,50; 9,74. $C_{26}H_{48}N_2O_2$. Calculé, % : N 9,84.

Exemple 15. — Méthacrylate de 2-[N-méthyl-N-(2-diméthylaminoéthyl)-amino]-éthyle.



En partant de 72 g de 2-[N-méthyl-N-(2-diméthylaminoéthyl)-amino]-éthanol et de 150 g de méthacrylate de méthyle dans les conditions de l'exemple 1 on obtient 96,6 g (90,2 % de la théorie) de diamino-ester correspondant. Point d'ébullition 96,5 °C/4 mm; n_D^{20} 1,4557; d_4^{20} 0,9405. M_R 61,90; calculé 62,06. Trouvé, % : N 12,88; 12,99. $C_{20}H_{38}N_2O_2$. Calculé, % : N 13,07.

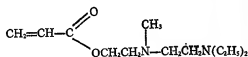
Exemple 16. — Acrylate de 2-[N-méthyl-N-(2-di-méthylaminoéthyl)-amino]-éthyle.



Dans le réacteur pour l'exécution de la transestérification décrit dans l'exemple 1 on charge 72 g de 2-[N-méthyl-N-(2-diméthylaminoéthyl)-amino]-éthanol, 129 g de méthylacrylate, 1 g de p-hydroxydiphénylamine et 5 g de tétra-n-butyle de titane. On chauffe le mélange en chassant le méthanol formé dans la réaction sous la forme d'un mélange azéotrope avec l'acrylate de méthyle à la température des vapeurs de 62,5 à 64°C. En trois heures, on chasse 14,6 g de méthanol (91 % de la théorie). L'excès d'acrylate de méthyle est chassé par distillation à la trompe, le résidu est distillé sous vide avec une colonne courte. On obtient 85,7 g (85,7 % de la théorie) d'acrylate de 2-[N-méthyl-N-(2-diméthylaminoéthyl)-amino]-éthyle. Point d'ébullition 89-92°C/6 mm. n_D^{20} 1,4552; d_4^{20} 0,9495; MR_D 57,25. Calculé 57,45. Trouvé, % : N 13,73; 13,82. C₁₆H₂₆N₂O₂. Calculé, % : N 13,95.

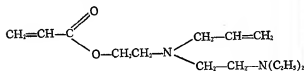
Diiodométhylate. Point d'ébullition 176-179°C (avec décomposition). Trouvé, % : I 52,40; N 5,32. C₁₆H₂₄I₂N₂O₂. Calculé, % : I 52,42; N 5,78.

Exemple 17. — Acrylate de 2-[N-méthyl-N-(2-di-éthylaminoéthyl)-amino]-éthyle.



En partant de 17,4 g de 2-[N-méthyl-N-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-éthanol et de 25,8 g d'acrylate de méthyle dans les conditions de l'exemple 16 on obtient 18,4 g (80,7 % de la théorie) de diaminoester correspondant. Point d'ébullition 109-110°C/6 mm; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9257. MR_D 66,80. Calculé 66,68. Trouvé, % : 12,16; 12,32. C₁₈H₂₈N₂O₂. Calculé, % : N 12,27.

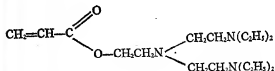
Exemple 18. — Acrylate de 2-[N-allyl-N-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-éthyle.



Dans le réacteur destiné à la transestérification, on charge 20,0 g de 2-[N-allyl-N-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-éthanol, 34,4 g d'acrylate de méthyle et 1 g de diphenyl-p-phénylène diamine. On porte le mélange à l'ébullition, on chasse par distillation quelques grammes d'acrylate de méthyle pour éliminer quelques traces d'eau qui peuvent être présentes dans le mélange et l'on ajoute 1 g de tétra-isopropylate de titane. Dans ce cas, la température des vapeurs baisse au bout de quelques minutes jusqu'à la température d'ébullition du mélange azéotrope du méthanol avec l'acrylate

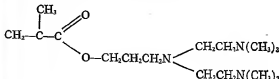
de méthyle. En 65 mn on chasse 7,1 g du mélange azéotrope contenant 2,92 g de méthanol. Cela signifie que la transestérification s'est produite à 93,3 %. On distille les produits de la réaction sous vide et l'on obtient 19,3 g (75,8 % de la théorie) de diaminoester correspondant. Point d'ébullition 107-109°C/2 mm; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,9338. MR_D 75,14. Calculé 75,45. Trouvé, % : N 12,66; 12,88. C₁₈H₂₈N₂O₂.

Exemple 19. — Acrylate de 2-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-éthyle.



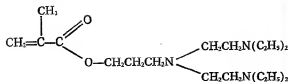
A une solution de 10 g de chlorure de l'acide acrylique dans 50 cm³ d'acétonitrile anhydre, on ajoute, en agitant, pendant 20 mn, une solution de 25,9 g de 2-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-éthanol dans 25 cm³ d'acétonitrile en maintenant la température du mélange au-dessous de 50°C. On fait bouillir le mélange pendant encore une heure, on le refroidit ensuite jusqu'à la température ambiante, on ajoute 4,5 g d'hydroxyde de sodium sec broyé et l'on agite jusqu'à la dissolution complète. On sépare par filtration le dépôt de chlorure de sodium qui s'est formé, on ajoute 0,1 g de phénothiazine, on chasse le solvant en distillant le résidu sous vide et l'on obtient 23,6 g (73,4 %) de triaminoester correspondant à point d'ébullition de 145-149°C/0,8-0,9 mm; n_D^{20} 1,4650. Trouvé, % : N 13,67; 13,71. C₂₀H₃₀N₄O₂. Calculé, % : N 13,41.

Exemple 20. — Méthacrylate de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propyle.



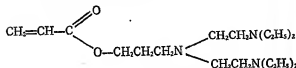
Dans un ballon pour transestérification, on charge 21,7 g de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propanol, 30 g de méthacrylate de méthyle, 0,3 g de phénothiazine et 1 g de tétra-n-butyle de titane. On chauffe le mélange, on chasse l'azéotrope méthanol-méthacrylate de méthyle à 64-65°C. Pendant 45 mn on sépare par distillation 2,83 g (90 %) de méthanol. Par distillation sous vide des produits de la réaction on obtient 22,9 g (80,3 % de la théorie) de méthacrylate de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propyle sous la forme d'un liquide incolore à point d'ébullition de 90-93°C/1 mm; n_D^{20} 1,4576. Trouvé, % : N 14,46; 14,37. C₂₄H₃₈N₄O₂. Calculé, % : N 14,72.

Exemple 21. — Méthacrylate de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propyle.



A partir de 13,7 g de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propanol et de 20 g de méthacrylate de méthyle en présence de 1 g de tétra-n-butylate de titane et de 0,2 g de phénothiazine par le procédé décrit pour l'exemple 20, on obtient 12,6 g (74,2 % de la théorie) de triaminoester correspondant. Point d'ébullition 130-134 °C/0,5 mm; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 0,9190. M_R 103,3. Calculé 102,95. Trouvé, % : N 12,41; 12,48. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Calculé, % : N 12,30.

Exemple 22. — Acrylate de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propyle.



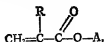
A une solution de 5 g de chlorure d'acide acrylique dans 30 cm³ de diméthylformamide anhydre placée dans le réacteur pour acylation décrit dans l'exemple 2, on ajoute, en agitant, pendant 20 mn une solution de 13,65 g de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propanol dans un volume égal de diméthylformamide. La température du mélange monte de la température ambiante jusqu'à 50 °C. On porte le mélange à 100 °C et on l'agite encore pendant 30 mn, on le refroidit ensuite et l'on ajoute une solution de 3 g d'hydroxyde de sodium dans 4 cm³ d'eau. On sépare par filtration le précipité de chlorure de sodium et l'on distille le filtrat sous vide. On obtient 12,55 g (76,8 % de la théorie) d'acrylate de 3-[N,N-bis-(2-diéthylaminoéthyl)-amino]-propyle à point d'ébullition de 139-142 °C/0,6 mm de Hg, n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9292; M_R 97,81. Calculé 98,33. Trouvé, % : N 12,82; 12,85. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Calculé, % : N 12,83.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation et de mise en œuvre décrits qui n'ont été choisis qu'à titre d'exemples.

RÉSUMÉ

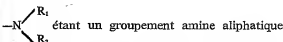
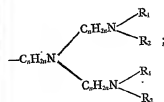
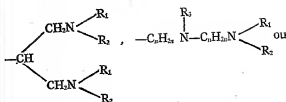
L'invention a principalement pour objets :
I. Des esters d'acides α,β -éthyléniques et de polyaminomonoalcanols remarquables notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaison :

1° Ils sont représentés par la formule :



R étant l'hydrogène ou un radical méthyle;

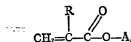
A étant un radical :



secondaire, aliphatique tertiaire ou hétérocyclique, dont le nombre total d'atomes de carbone est compris entre 2 et 12;

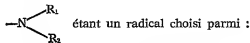
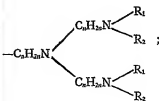
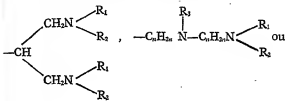
R₁ étant un radical alcoyle ne contenant pas plus de 6 atomes de carbone; n étant égal à 2 ou 3;

2° Ils sont représentés par la formule générale :



R étant l'hydrogène ou un radical méthyle;

A étant un radical choisi parmi :

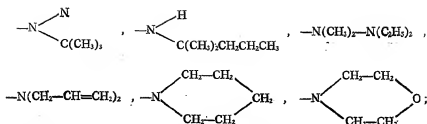


(Voir formules page suivante)

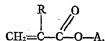
R₂ étant un alcoyle contenant au maximum six atomes de carbone;

n étant égal à 2 ou 3.

II. Un procédé de préparation d'esters d'aci-

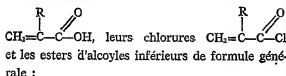


des α,β -éthyléniques et de polyaminomonoalcanols représentés par la formule générale :



remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

1° On fait réagir des polyaminoalcanols, de formule générale $\text{A}-\text{OH}$ avec des composés choisis parmi les acides α,β -éthyléniques :

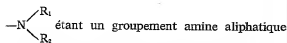
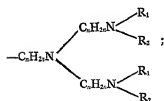
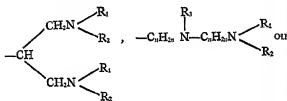


formules dans lesquelles :

R est l'hydrogène ou un radical méthyle ;

R_0 est un radical alcoyle contenant au maximum quatre atomes de carbone ;

A est un radical :



secondaire, groupement amine aliphatique tertiaire ou amine hétérocyclique dont le nombre total d'atomes de carbone est compris entre 2 et 12 ;

R_1 étant un radical alcoyle contenant au plus six atomes de carbone ;

n étant égal à 2 ou 3.

2° On fait réagir par chauffage des polyaminoalcanols de formule générale $\text{A}-\text{OH}$ avec les esters inférieurs d'alcoyles d'acides α,β -éthyléniques de formule générale :

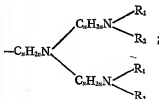
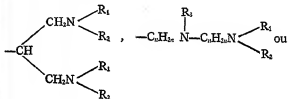


en présence d'un catalyseur de transestérification choisi parmi les métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins et le titane et d'un inhibiteur de polymérisation, on élimine par distillation l'alcanol inférieur R_0-OH et on sépare les esters cherchés du mélange réactionnel par des procédés ordinaires ; dans les formules générales précitées :

R est l'hydrogène ou un radical méthyle ;

R_0 est un alcoyle contenant au maximum quatre atomes de carbone ;

A est un radical :



secondaire, amine aliphatique tertiaire ou amine hétérocyclique dont le nombre total d'atomes de carbone est compris entre 2 et 12 ;

R_0 étant un radical alcoyle contenant au maximum 6 atomes de carbone ;

n étant égal à 2 ou 3.

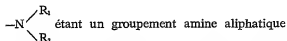
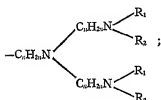
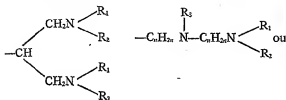
3° On fait réagir les polyaminoalcanols de formule générale $\text{A}-\text{OH}$ avec les chlorures d'acides



au sein d'un solvant organique choisi parmi le benzène, le toluène, l'éther diéthylique, l'acétonitrile et le diméthylformamide, en présence d'un inhibiteur de polymérisation, on neutralise le chlorure d'hydrogène formé au cours de la réaction par un agent alcalin, tel qu'un hydroxyde ou un carbonate de métal alcalin, et on sépare les produits recherchés par des procédés connus; dans les formules générales précitées :

R est l'hydrogène ou un radical méthyle;

A est un radical :



secondaire, amine aliphatique tertiaire, ou amine hétérocyclique dont le nombre total d'atomes de carbone est compris entre 2 et 12;

R₃ est un radical alcoyle contenant au plus 6 atomes de carbone;

n est égal à 2 ou 3.

4° On fait réagir par chauffage des polyamino-alcanols de formule générale A-OH et les acides α,β-éthyléniques de formule générale :

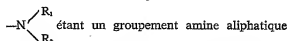
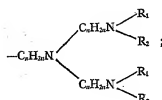
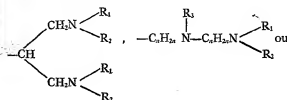


en présence d'un catalyseur d'estérification-sulfate métallique, d'un inhibiteur de polymérisation et d'un solvant organique choisi parmi le benzène, le toluène et le xylène, on évacue l'eau formée au cours de la réaction sous la forme d'un mélange azéotrope avec le solvant et on sépare les esters recherchés à l'état pur du mélange réactionnel par des procédés habituels, les symboles dans les formules citées ayant les significations suivantes :

R est l'hydrogène ou un radical méthyle;

R₃ est un radical alcoyle contenant au plus 4 atomes de carbone;

A est un radical :



secondaire, amine aliphatique tertiaire ou amine hétérocyclique dont le nombre total d'atomes de carbone est compris entre 2 et 12;

R₃ est un radical alcoyle contenant au plus six atomes de carbone;

n est égal à 2 ou 3.

NAUCHNO-ISSEDOVATELSKY INSTITUT
MONOMEROV DLYA SINTETICHESKOGO
KAUCHUKA

Par procuration :
Cabinet Lavoix

